



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 6月19日

出願番号
Application Number:

特願2000-182606

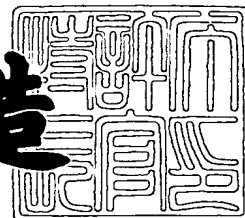
出願人
Applicant (s):

三菱化学株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066499

【書類名】 特許願

【整理番号】 J05446

【提出日】 平成12年 6月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/00

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

【氏名】 石川 智子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

【氏名】 徐 宇清

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも重合体一次粒子を含有する粒子凝集体に樹脂微粒子を付着又は固着してなる静電荷像現像用トナーにおいて、該重合体一次粒子が実質的にワックスを内部に包含した構造である事を特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 該重合体一次粒子が、ワックス微粒子をシードとしたシード重合によって得られた重合体粒子である請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 重合体一次粒子のシードであるワックス微粒子の平均粒径が、 $0.01\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ である請求項 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 樹脂微粒子が、ワックス微粒子をシードとしたシード重合によって得られた樹脂粒子である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 樹脂微粒子のシードであるワックス微粒子の平均体積粒径が、 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である請求項 4 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 樹脂微粒子の平均体積粒径が、 $0.02\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 粒子凝集体に、ワックス微粒子をシードとしたシード重合によって得られた樹脂微粒子が付着又は固着してなり、さらにその表面に、ワックスを含まない樹脂微粒子が付着または固着してなることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 該重合体一次粒子がブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有する化合物を重合単位として含有する請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 重合体一次粒子中に、粒子内のバインダー樹脂 100 重量部に対してワックスが 1 重量部～40 重量部含有されていることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 0】 重合体一次粒子の平均体積粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 1】 ワックス微粒子の存在下でブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有する化合物を含むモノマー混合物を逐次添加してシード乳化重合を行い、ついで得られた重合体一次粒子分散液と着色剤一次粒子及び／又は帯電制御剤一次粒子を含有する分散液とを混合し、一次粒子を凝集させて粒子凝集体とし、更に体積平均粒径が $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ の樹脂微粒子を付着又は固着することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性、帯電性に優れた静電荷像現像用トナーに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真法において従来一般に広く用いられてきた静電荷像現像用トナーは、スチレン／アクリレート系共重合体やポリエステルのようなバインダー樹脂に、カーボンブラックや顔料のような着色剤、帯電制御剤及び／または磁性体を含む混合物を押出機により溶融混練し、ついで粉碎・分級することによって製造されてきた。しかし、上記のような溶融混練／粉碎法で得られる従来のトナーは、トナーの粒径制御に限界があり、実質的に $10 \mu\text{m}$ 以下、特に $8 \mu\text{m}$ 以下の平均粒径のトナーを歩留まり良く製造することが困難であり、今後電子写真に要求される高解像度化を達成するためには十分なものとは言えなかった。

【0 0 0 3】

また、低温定着性を達成するために、混練時に低軟化点のワックスをトナー中にブレンドする方法が提案されているが、混練／粉碎法に於いては 5 % 程度のブレンドが限界であり、十分な低温定着性能のトナーを得ることができなかった。特開昭 6 3 - 1 8 6 2 5 3 号公報には、粒径制御の問題を克服し、高解像度を達

成するために乳化重合／凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。しかしながら、この方法に於いても凝集工程で導入できるワックスの量に限界があり、低温定着性に関しては十分な改良効果は得られていなかった。すなわち、該特許に基づいて本発明者らがワックスの添加量をふって検討したところ、ワックスの添加量を増やしていくと、得られたトナーの粒径分布が二山となったり、1 μ m以下の微粉が残存する等の問題点があり、凝集工程後に分級工程が必要となった。

【 0 0 0 4 】

特開平 6 - 3 2 9 9 4 7 号公報に開示された方法は、凝集工程で凝集剤と同時に水に無限溶解する有機溶媒を添加することにより粒径分布の狭い凝集粒子を得ることが可能な方法であるが、制御因子が多いために再現性が悪く、また廃水処理の負担が大きい、等の問題がある。

さらに、特開平 1 0 - 2 6 8 4 2 号公報には、乳化重合により得られた重合体一次粒子を凝集し、得られた凝集粒子の表面に樹脂微粒子を固着してなる、所謂カプセルトナーが開示されており、低温定着性と高解像度化が図られているが、必ずしも常に十分な性能が得られるとは言えない。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来用いられていた静電荷現像用トナーの欠点を克服し、高解像度、低温定着性、耐オフセット性を満足させる新規のトナーを提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、ワックスエマルションをシードとして乳化重合して得られる重合体一次粒子を用い、さらに重合体一次粒子を含む混合分散液を凝集した後、この粒子凝集体を樹脂微粒子にてカプセル化することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、少なくとも重合体一次粒子を含有する粒子凝集体に樹脂微粒子を付着又は固着してなる静電荷現像用トナーにおいて、該重合体一

次粒子が実質的にワックスを内部に包含した構造である事を特徴とする静電荷像現像用トナーに存する。

【 0 0 0 7 】

また、本発明の別の要旨は、ワックスの存在下で酸性極性基又は塩基性極性基を有する化合物を含むモノマー混合物を逐次添加してシード乳化重合を行い、ついで得られた重合体一次粒子分散液と着色剤一次粒子及び／又は帯電制御剤一次粒子を含有する分散液とを混合し、一次粒子を凝集させて粒子凝集体とし、更に体積平均粒径が $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ の樹脂微粒子を付着又は固着することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法に存する。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるワックスは、公知のワックス類の任意のものを使用することができるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、パラフィンワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、水添ひまし油カルナバワックス等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基を有するシリコーン、ステアリン酸等の高級脂肪酸、長鎖脂肪酸アルコール、ペンタエリスリトール等の長鎖脂肪酸多価アルコール、及びその部分エステル体、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、等が例示される。

【 0 0 0 9 】

これらのワックスの中で定着性を改善するためにより好ましいのは、融点が 100°C 以下のワックスであり、更に好ましいワックスの融点は $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲、特に好ましいのは $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲である。融点が 100°C を越えると低温定着化の効果が乏しくなる。

また更に、長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックスが好ましく、エステル系ワックスの中でも炭素数が $20 \sim 60$ のものが更に好ましい。

これらワックスは単独で使用するのみならず、混合して用いても良く、特にエ

ステル系ワックスを用いる場合には、炭素数の異なる複数種のエステルを混合して用いるのが好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明の特徴の一つは、次に説明する重合体一次粒子が実質的にワックスを内部に包含した構造を持つことであり、重合体一次粒子がこのような構造を有する限りその作成方法は特に限定されないが、好ましくはワックス微粒子を樹脂のシード重合に供するものである。

本発明で用いるワックス微粒子は、上記ワックスを公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれる少なくともひとつの乳化剤の存在下で乳化して得られる。これらの界面活性剤は2種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 1 】

カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、等があげられる。

【 0 0 1 2 】

また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。

【 0 0 1 3 】

さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖、等があげられる。

【 0 0 1 4 】

ワックス微粒子の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.03 \sim 1\mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 0.8\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。

。なお、平均粒径は、例えば日機装社製マイクロトラックUPAを用いて測定することができる。ワックス微粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ よりも大きい場合にはシード重合して得られる重合体一次粒子の平均粒径が大きくなりすぎるために、トナーとして高解像度を要求される用途には不適當である。また、ワックス微粒子の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、シード重合後の重合体一次粒子中のワックス含有量が低くなりすぎるためワックスの効果が低くなる。

【0015】

次に、シード乳化重合をするに当たっては、逐次、ブレンステッド酸性基（以下、単に酸性基と称することがある）を有するモノマーもしくはブレンステッド塩基性基（以下、単に塩基性基と称することがある）を有するモノマー、及び、ブレンステッド酸性基及びブレンステッド塩基性基をいずれも有さないモノマー（以下、その他のモノマーと称することがある）とを添加する事により、ワックス微粒子を含有するエマルション内で重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えても良いし、予め複数のモノマー混合しておいて添加しても良い。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や界面活性剤などと混合、調整した乳化液として添加することもできる。界面活性剤としては、前記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

シード乳化重合を進行するにあたっては、界面活性剤を一定量ワックスエマルションに添加してもかまわない。

【0016】

以上の様にして得られる重合体一次粒子は、実質的にワックスを包含した形の重合体粒子であるが、そのモルフォロジーとしては、コアシェル型、相分離型、オクルージョン型、等いずれの形態をとっていてもよく、またこれらの形態の混合物であってもよい。特に好ましいのはコアシェル型である。ワックスは、通常、バインダー樹脂100重量部に対して1重量部～40重量部で用いられ、好ましくは5重量部～35重量部、更に好ましくは10重量部～30重量部で用いられる。また、本発明の趣旨をはずれない範囲では、ワックス以外の成分、例えば着色剤、帯電制御剤、等を同時にシードとして用いても構わない。さらに着色剤

、帯電制御剤等をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いても構わない。

【 0 0 1 7 】

本発明で用いられるブレンステッド酸性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、ベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有するモノマー等があげられる。

【 0 0 1 8 】

また、ブレンステッド塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、等の窒素含有複素環含有モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等のアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル、等が挙げられる。

また、これら酸性基を有するモノマー及び塩基性基を有するモノマーは、それぞれ対イオンを伴って塩として存在していても良い。

【 0 0 1 9 】

その他のモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル、等の（メタ）アクリル酸エステル、を挙げることができる。この中で、スチレン及びブチルアクリレートを用いることが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

これらのモノマーは単独、または混合して用いられるが、その際、重合体のガラス転移温度が40～80℃となることが好ましい。ガラス転移温度が80℃を越えると定着温度が高くなりすぎたり、OHP透明性の悪化が問題となることが

あり、一方重合体のガラス転移温度が40℃未満の場合は、トナーの保存安定性が悪くなりすぎて問題を生じる。本発明では、酸性極性基を持つモノマーとしてアクリル酸が、その他のモノマーとしてスチレン、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルが好適に使用される。

また、

【0021】

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

【0022】

本発明では、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロブロメタン、等があげられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性単量体に対して0～5重量%用いられる。

【0023】

重合体一次粒子の平均粒径は、通常0.05 μ m～3 μ mの範囲であり、好ましくは0.1 μ m～1 μ m、更に好ましくは0.1 μ m～0.5 μ mである。なお、平均粒径は、例えばUPAを用いて測定することができる。粒径が0.05 μ mより小さくなると凝集速度の制御が困難となり好ましくない。また、3 μ mより大きいと凝集して得られるトナー粒径が大きくなりすぎるため、トナーとして高解像度を要求される用途には不適當である。

【0024】

本発明では、重合体一次粒子を得る際に着色剤をワックスと同時にシードとして用いたり、着色剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたりしても構わないが、重合体一次粒子と同時に着色剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体を形成し、トナー芯材とすることが好ましい。この時、ワックスを内包化した重合体一次粒子を用いるが、必要に応じて2種類以上の重合体一次粒子を用いても良い。また、ここで用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでもよい。

【 0 0 2 5 】

着色剤一次粒子に用いられる着色剤の具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、通常、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 3 ~ 2 0 重量部となるように用いられる。

これらの着色剤を乳化剤の存在下で水中に乳化させエマルションの状態で用いる場合、平均粒径としては、0. 0 1 ~ 3 μ m のものを用いるのが好ましい。

【 0 0 2 6 】

帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができる。カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性としては4級アンモニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、4, 4' -メチレンビス〔2 -〔N - (4 -クロロフェニル) アミド〕 - 3 -ヒドロキシナフタレン〕等のヒドロキシナフタレン化合物が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はバインダー樹脂 1 0

0重量部に対し0.01～10重量部用い、更に好ましくは0.1～10重量部用いる。

【0027】

本発明では、トナー中に帯電制御剤を含有させる方法として、重合体一次粒子を得る際に、帯電制御剤をワックスと同時にシードとして用いたり、帯電制御剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたり、重合体一次粒子と同時に帯電制御剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体を形成し、トナーとしても構わないが、樹脂微粒子を付着または固着する工程の前または工程と同時にまたは工程の後に帯電制御剤一次粒子を付着又は固着することが好ましい。この場合帯電制御剤も水中で平均粒径0.01～3 μm のエマルション（帯電制御剤一次粒子）として使用する。

【0028】

本発明のトナーの製造方法において、粒子凝集体（トナー芯材）を得る好ましい態様としては、ワックスをシードとした重合体一次粒子、着色剤一次粒子、帯電制御剤一次粒子のそれぞれをエマルションとして混合し、凝集させて粒子凝集体を得るものである。

【0029】

次に、本発明の特徴は、上述の粒子凝集体に更に、樹脂微粒子を被覆（付着又は固着）してトナー粒子を形成するものである。樹脂微粒子としては、好ましくは体積平均粒径が0.02～2 μm 、更に好ましくは0.05～1.5 μm であって、前述の重合体一次粒子に用いられるモノマーと同様なモノマーを重合して得られたもの等を用いることができる。樹脂微粒子は、乳化剤（前述の界面活性剤）により水または水を主体とする液中に分散してエマルションとして用いるが、乳化重合によって得られた樹脂微粒子を用いることが好ましい。

また、粒子凝集体に樹脂微粒子を被覆するに先だって、重合体一次粒子のガラス転移点以上の温度で粒子凝集体を融着してもよい。

【0030】

また、該樹脂微粒子としては、ワックスを含んでいても良く、上述のワックスをシードとして乳化重合を行ったものでもよい。但し、トナーの最外殻は、ワッ

クスを含有しない方が好ましいので、粒子凝集体をワックスを含んだ樹脂微粒子を用いて被覆した場合は、更にその外側にワックスを含まない樹脂微粒子で被覆したものが好ましい。

【0031】

また、本発明のトナーは、必要により流動化剤等の添加剤と共にもちいることができ、そのような流動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部用いられる。

【0032】

さらに、本発明のトナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜選定すれば良く、通常バインダー樹脂100重量部に対し0.05～10重量部程度が好適である。

【0033】

本発明の静電荷像現像用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したもののや磁性キャリア等公知のものをを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が利用できる。

【0034】

【実施例】

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、重合体粒子の平均粒径、分子量、ガラス転移点(T_g)、定着温度幅、及び帯電量は、それぞれ下記の方法により測定した。

【 0 0 3 5 】

平均粒径：マイクロトラック社製UPA、またはコールター社製コールターカウンターマルチサイザーII型（コールターカウンターと略）により測定した。

重量平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。（溶媒：THF、検量線：標準ポリスチレン）

ガラス転移点（T_g）：パーキンエルマー社製DSC7により測定した。

【 0 0 3 6 】

定着温度幅：未定着のトナー像を担持した記録紙を用意し、加熱ローラの表面温度を100℃から220℃まで変化させ、定着ニップ部に搬送し、排出されたとときの定着状態を観察した。定着時に加熱ローラにトナーのオフセットが生じず、定着後の記録紙上のトナーが十分に記録紙に接着している温度領域を定着温度領域とした。定着機の加熱ローラは、離型層がPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）でできており、シリコンオイルの塗布なしで、ニップ幅は4mmで評価した。定着速度は120mm/sと30mm/sで実施した。

【 0 0 3 7 】

帯電量：トナーを非磁性1成分の現像槽（カシオ社製Color Page Presto N4 現像槽、または九州松下社製Phaser 550 現像槽）に投入し、ローラーを一定数回転させた後、ローラー上のトナーを吸引し、帯電量と吸引したトナー重量から単位重量あたりの帯電量を求めた。

【 0 0 3 8 】

（ワックス分散液の作製）

ワックス分散液100部として、ベヘン酸ベヘニル30部をN-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.67部の存在下に高圧剪断をかけて乳化し、エステルワックスの分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は30%であり、UPAで測定した平均粒径は220nmであった（これをワックス分散液Aとする）。

【 0 0 3 9 】

ワックス分散液100部として、ベヘン酸ベヘニル30部をN-ドデシルベン

ゼンスルホン酸ナトリウム 0.23 部の存在下に高圧剪断をかけて乳化し、エステルワックスの分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は 30% であり、UPA で測定した平均粒径は 400 nm であった（これをワックス分散液 B とする）。

【0040】

（重合体一次粒子分散液の作製）

攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器にワックス分散液 A 35 部、脱塩水 400 部を仕込み、窒素気流下で 90℃ に昇温した。

その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶液、開始剤を添加し、6.5 時間乳化重合を行った。

【0041】

【表 1】

（モノマー類）

| | |
|------------------------|--------|
| スチレン | 79 部 |
| アクリル酸ブチル | 21 部 |
| アクリル酸 | 3 部 |
| オクタンチオール | 0.38 部 |
| ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA) | 0.7 部 |

（乳化剤水溶液）

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 10% N-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (S-DBS) 水溶液 | 1 部 |
|--------------------------------------|-----|

| | |
|-----|------|
| 脱塩水 | 25 部 |
|-----|------|

（開始剤）

| | |
|---------------|--------|
| 8% 過酸化水素水溶液 | 10.6 部 |
| 8% アスコルビン酸水溶液 | 10.6 部 |

【0042】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は 98,000、UPA で測定した平均粒子径は 190 nm、

T g は 5 7℃であった。得られたエマルションの断面をTEMで観察したところ、ワックスが樹脂で内包化されているのが観察された（これを重合体一次粒子分散液Aとする）。

【0043】

ワックス分散液Aの代わりにワックス分散液Bを用い、モノマー類を以下の通りに変更する以外は重合体一次粒子分散液Aと同様にして、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は71,000、UPAで測定した平均粒子径は179nm、Tgは48℃であった（これを重合体一次粒子分散液Bとする）。

【0044】

【表2】

（モノマー類）

| | |
|---------------|------|
| スチレン | 64部 |
| アクリル酸ブチル | 36部 |
| アクリル酸 | 3部 |
| ジビニルベンゼン（DVB） | 1部 |
| トリクロロブロモメタン | 0.5部 |

【0045】

スチレンを67部、アクリル酸ブチルを33部に変更する以外は重合体一次粒子分散液Bと同様にして、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は52,000、UPAで測定した平均粒子径は205nm、Tgは51℃であった（これを重合体一次粒子分散液Cとする）。

【0046】

スチレンを72部、アクリル酸ブチルを28部に変更する以外は重合体一次粒子分散液Bと同様にして、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は44,000、UPAで測定した平均粒子径は158nm、Tgは55℃であった（これを重合体一次粒子分散液Dとする）。

【0047】

（樹脂微粒子分散液の作製）

攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に 1 0 % S - D B S 水溶液 4 . 3 部、脱塩水 4 0 0 部を仕込み、窒素気流下で 9 0 °C に昇温した。

その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶液、開始剤を添加し、6 . 5 時間乳化重合を行った。

【 0 0 4 8 】

【表 3】

(モノマー類)

| | |
|------------|---------|
| スチレン | 7 9 部 |
| アクリル酸ブチル | 2 1 部 |
| アクリル酸 | 3 部 |
| トリクロロブロメタン | 0 . 5 部 |
| D V B | 0 . 4 部 |

(乳化剤水溶液)

| | |
|---------------------|---------|
| 1 0 % S - D B S 水溶液 | 2 . 2 部 |
| 脱塩水 | 2 5 部 |

(開始剤)

| | |
|----------------|-----------|
| 8 % 過酸化水素水溶液 | 1 0 . 6 部 |
| 8 % アスコルビン酸水溶液 | 1 0 . 6 部 |

【 0 0 4 9 】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は 1 1 0 , 0 0 0、UPA で測定した平均粒子径は 1 2 0 n m、T g は 8 6 °C であった（これを樹脂微粒子分散液 A とする）。

【 0 0 5 0 】

D V B を用いないこと以外は樹脂微粒子分散液 A と同様にして、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の U P A で測定した平均粒子径は 1 5 4 n m、T g は 6 5 °C であった（これを樹脂微粒子分散液 B とする）。

【 0 0 5 1 】

(着色剤微粒子分散液の作製)

着色剤微粒子分散液 1 0 0 部として、ピグメントブルー 1 5 : 3 3 0 部をポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 5 部の存在下にサンドグラインダーミルにて分散し、着色剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は 3 5 % であり、UPA で測定した平均粒径は 1 5 0 n m であった（これを着色剤微粒子分散液 A とする）。

【 0 0 5 2 】

着色剤微粒子分散液 1 0 0 部として、ピグメントレッド 2 3 8 2 0 部を、アルキルベンゼンスルホン酸塩 2 . 5 部の存在下にサンドグラインダーミルで 6 時間分散処理し、着色剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は 2 0 % であり、UPA で測定した平均粒径は 1 8 0 n m であった（これを着色剤微粒子分散液 B とする）。

【 0 0 5 3 】

着色剤微粒子分散液 1 0 0 部として、ピグメントイエロー 7 4 2 0 部を、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 7 部の存在下にサンドグラインダーミルで 6 時間分散処理し、着色剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は 2 0 % であり、UPA で測定した平均粒径は 3 0 0 n m であった（これを着色剤微粒子分散液 C とする）。

【 0 0 5 4 】

（帯電制御剤微粒子分散液の作製）

帯電制御剤微粒子分散液 1 0 0 部として、4, 4' -メチレンビス〔2 -〔N - (4 -クロロフェニル) アミド〕 - 3 -ヒドロキシナフタレン〕 2 0 部をアルキルナフタレンスルホン酸塩 4 部の存在下にサンドグラインダーミルにて分散し、帯電制御剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は 2 4 % であり、UPA で測定した平均粒径は 2 0 0 n m であった（これを帯電制御剤微粒子分散液 A とする）。

【 0 0 5 5 】

【表 4】

[実施例 1]

| | |
|---------------|------------------|
| 重合体一次粒子分散液 A | 9 0 部 (固形分として) |
| 樹脂微粒子分散液 A | 1 0 部 (固形分として) |
| 着色剤微粒子分散液 A | 6 . 7 部 (固形分として) |
| 帯電制御剤微粒子分散液 A | 2 部 (固形分として) |
| S - D B S 水溶液 | 0 . 5 部 (固形分として) |

【0 0 5 6】

上記の各成分を以下のような順序で混合した。

重合体一次粒子分散液 A に S - D B S 水溶液を添加して、均一に混合してから着色剤微粒子分散液 A を添加し、均一に混合した。

こうして得られた混合分散液をバッフル付きのアンカー翼で攪拌しながら 3 0 ℃ で硫酸アルミニウム水溶液を添加した (固形分として 0 . 6 部)。硫酸アルミニウム水溶液添加後の混合分散液の平均粒径は 2 μ m であった。その後、攪拌しながら 5 5 ℃ に昇温して 1 時間保持し、更に 5 8 ℃ に昇温して 1 時間保持した。その後帯電制御剤微粒子分散液 A、樹脂微粒子分散液 A、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として 0 . 1 部) の順に添加した。1 時間半保持した後、1 0 % S - D B S 水溶液 (固形分として 3 部) を添加してから 9 5 ℃ に昇温し、4 時間保持した。その後冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、凍結乾燥することによりトナーを得た (これをトナー A とする)。

【0 0 5 7】

トナー 1 0 0 部に対して、疎水性の表面処理をしたシリカを 0 . 6 部混合攪拌し、現像用トナーを得た (これを現像用トナー A とする)。

得られたトナー A のコールターカウンターによる体積平均粒径は 7 . 4 μ m であった。また、体積粒径の 5 μ m 以下の割合は 1 . 7 %、1 5 μ m 以上の割合は 0 . 3 %、体積平均粒径と数平均粒径の比は 1 . 0 9 であり粒径分布は非常に良好であった。

【0 0 5 8】

現像用トナー A の定着性を評価したところ、定着速度 1 2 0 m m / s では 1 8

0～220℃で定着し、定着速度30mm/sでは150～180℃で定着した。Color Page Prestoで測定したトナーAの帯電量は $-8\mu\text{C}/\text{g}$ 、現像用トナーAの帯電量は $-18\mu\text{C}/\text{g}$ であった。

【0059】

[実施例2]

着色剤微粒子分散液Aを着色剤微粒子分散液Bに変える以外は実施例1と同様にして、トナーB、現像用トナーBを得た。トナーBの体積平均粒径は $7.5\mu\text{m}$ 、また、体積粒径の $5\mu\text{m}$ 以下の割合は1.5%、 $15\mu\text{m}$ 以上の割合は0.2%であり、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.11であり、粒径分布は非常に良好であった。

【0060】

現像用トナーBの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは200～220℃で定着し、定着速度30mm/sでは160～190℃で定着した。Color Page Prestoで測定したトナーBの帯電量は $-20\mu\text{C}/\text{g}$ 、現像用トナーBの帯電量は $-25\mu\text{C}/\text{g}$ であった。

【0061】

[実施例3]

着色剤微粒子分散液Aを着色剤微粒子分散液Cに変える以外は実施例1と同様にして、トナーC、現像用トナーCを得た。トナーCの体積平均粒径は $7.6\mu\text{m}$ 、また、体積粒径の $5\mu\text{m}$ 以下の割合は1.5%、 $15\mu\text{m}$ 以上の割合は0%であり、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.09であり、粒径分布は非常に良好であった。

【0062】

現像用トナーCの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは160～220℃で定着し、定着速度30mm/sでは140～220℃で定着した。Color Page Prestoで測定したトナーCの帯電量は $-3\mu\text{C}/\text{g}$ 、現像用トナーCの帯電量は $-21\mu\text{C}/\text{g}$ であった。

【0063】

【表 5】

[実施例 4]

| | |
|---------------|------------------|
| 重合体一次粒子分散液 B | 1 0 0 部 (固形分として) |
| 樹脂微粒子分散液 B | 2 1 部 (固形分として) |
| 着色剤微粒子分散液 A | 6 . 7 部 (固形分として) |
| 帯電制御剤微粒子分散液 A | 0 . 1 部 (固形分として) |

【0 0 6 4】

上記の各成分を以下のような順序で混合した。

重合体一次粒子分散液 B に着色剤微粒子分散液 A を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液をアンカー翼で攪拌しながら 2 0 °C で N a C l 水溶液を添加した (固形分として 1 0 部)。その後、攪拌しながら 4 5 °C に昇温して 1 時間保持し、更に 9 5 °C に昇温して 5 時間保持し、その後冷却してトナー粒子を得た。

【0 0 6 5】

攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に、上記トナー粒子 1 0 0 部を仕込み、攪拌した。ここに帯電制御剤微粒子分散液 A、樹脂微粒子分散液 B を添加し、4 5 °C で 2 時間保持した。その後冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、凍結乾燥することによりトナーを得た (これをトナー D とする)。トナー 1 0 0 部に対して、疎水性の表面処理をしたシリカを 0 . 6 部混合攪拌し、現像用トナーを得た (これを現像用トナー D とする)。

【0 0 6 6】

トナー D の体積平均粒径は 7 . 1 μm 、体積平均粒径と数平均粒径の比は 1 . 2 0 であった。

現像用トナー D の定着性を評価したところ、定着速度 1 2 0 mm/s では 1 1 0 ~ 2 0 0 °C で定着した。P h a s e r で測定した現像用トナー D の帯電量は - 2 0 $\mu\text{C/g}$ であった。

【0 0 6 7】

[実施例 5]

重合体一次粒子分散液 B を重合体一次粒子分散液 C に変更する以外は実施例 4

と同様にして、トナー E、現像用トナー E を得た。

トナー E の体積平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、体積平均粒径と数平均粒径の比は 1.05 であった。

現像用トナー E の定着性を評価したところ、定着速度 120 mm/s では $115 \sim 200^\circ\text{C}$ で定着した。Phaser で測定した現像用トナー E の帯電量は $-19 \mu\text{C/g}$ であった。

【0068】

[実施例 6]

重合体一次粒子分散液 B を重合体一次粒子分散液 D に変更し、樹脂微粒子分散液 B を 10 部に変更する以外は実施例 4 と同様にして、トナー F、現像用トナー F を得た。

トナー F の体積平均粒径は $6.3 \mu\text{m}$ 、体積平均粒径と数平均粒径の比は 1.04 であった。

現像用トナー F の定着性を評価したところ、定着速度 120 mm/s では $120 \sim 200^\circ\text{C}$ で定着した。Phaser で測定した現像用トナー F の帯電量は $-27 \mu\text{C/g}$ であった。

【0069】

[比較例 1]

樹脂微粒子分散液 A を添加しない以外は実施例 3 と同様にして、トナー G、現像用トナー G を得た。トナー G の体積平均粒径は $7.1 \mu\text{m}$ であった。

現像用トナー G の定着性を評価したところ、定着速度 120 mm/s では $138 \sim 200^\circ\text{C}$ の間で定着し、定着速度 30 mm/s では $112 \sim 182^\circ\text{C}$ で定着した。Color Page Presto で帯電量を測定したところ、トナー G は負帯電しなかった。現像用トナー G の帯電量は $-1 \mu\text{C/g}$ であった。

【0070】

[比較例 2]

樹脂微粒子分散液 A を用いない以外は実施例 6 と同様にして、トナー H、現像用トナー H を得た。トナー H の体積平均粒径は $6.0 \mu\text{m}$ 、体積平均粒径／個数平均粒径は 1.02 であった。

現像用トナーHの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは120～200℃で定着した。P h a s e rで帯電量を測定したところ、現像用トナーHは負帯電しなかった。

【0071】

【発明の効果】

本発明により、低温定着性及び帯電性に優れた重合トナーを提供することができる、また、本発明の重合トナーは、粒径が小さく、粒度分布がシャープであり、高解像度の画像形成に適している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温定着性及び帯電性に優れた重合トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも重合体一次粒子を含有する粒子凝集体に樹脂微粒子を付着又は固着してなる静電荷現像用トナーにおいて、該重合体一次粒子が実質的にワックスを内部に包含した構造である事を特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年10月20日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| 氏 名 | 三菱化学株式会社 |